

Imię i Nazwisko Studenta	Data	Ocena	Podpis Prowadzącego

FOTOMETRIA PŁOMIENIOWA

Na ćwiczeniach obowiązuje materiał zawarty w podręczniku:

R. Kocjan „Chemia analityczna. Podręcznik dla studentów. Analiza instrumentalna. Tom 2” –

rozdz. 1.4.2 (str. 21 – 23); 8.3 – 8.3.6 (str. 161 – 176)

Fotometria płomieniowa należy do metod spektrometrii emisyjnej wykorzystującej najniższe energie wzbudzające i w której mierzy się natężenie emisji promieniowania próbki wzbudzonej przez płomień palnika gazowego. Technika ta umożliwia oznaczanie pierwiastków o niskich potencjałach wzbudzenia (1,4-3,0 V), emitujących promieniowanie w zakresie widzialnym. W fotometrii płomieniowej wzbudzenie czyli aktywacja termiczna następuje wskutek zderzeń termicznych między atomami (cząsteczkami). W tej metodzie próbka w postaci rozpylonego roztworu wprowadzana jest do płomienia. Następuje odparowanie roztworu, a następnie dysocjacja termiczna związków oznaczanych pierwiastków na atomy oraz wzbudzenie termiczne swobodnych atomów w wyniku zderzeń z cząsteczkami i atomami o dużych energiach kinetycznych gazów uzyskanych w wysokiej temperaturze płomienia.

W wyniku zderzenia część energii kinetycznej zostaje zamieniona na energię potencjalną stanu wzbudzonego poprzez przeniesienie elektronów walencyjnych z orbitali stanu podstawowego (E_p) na orbitale o wyższej i ściśle określonej energii (E_w). Stany wzbudzone są nietrwałe (ok. 10^{-10} sek) i elektrony powracają do trwałych niższych energetycznych stanów podstawowych (E_p). Najniższy poziom na który może być przeniesiony elektron z poziomu o energii E_p nazywa się poziomem rezonansowym. Powrotowi elektronów na poziom podstawowy towarzyszy emisja promieniowania elektromagnetycznego związana z różnicą energii. Powstała różnica energii $\Delta E = E_w - E_p$ jest emitowana przez atom w postaci światła monochromatycznego o ściśle określonej długości fali (λ). Długość fali zależy od różnicy energii między poziomami energetycznymi:

$$\Delta E = h \cdot c \cdot \lambda^{-1} \quad \text{gdzie:}$$

h – stała Plancka, $6,626 \cdot 10^{-34}$ [J s]

c – prędkość światła, $2,9979 \cdot 10^8$ [ms⁻¹]

λ - długość fali promieniowania emitowanego [nm].

W każdym atomie jest wiele przejść dozwolonych, ale najczęściej zdarzają się przejścia o niskich energiach, które dają widmo liniowe w zakresie widzialnym charakterystyczne dla danego pierwiastka tzw. linię rezonansową.

Linia rezonansowa zwana także linią podstawową jest promieniowaniem emisyjnym o energii i długości fali odpowiadającej przejściu elektronu walencyjnego z niższego poziomu wzbudzenia (poziomu rezonansowego) na poziom podstawowy. Zjawisko powstawania tej

linii spektralnej jest podstawą analitycznych metod emisyjnych. Linie rezonansową charakteryzuje najwyższa intensywność.

Potasowce i wapniowce wyróżniają się małym odstępem energetycznym ΔE między stanem podstawowym i najniższym stanem wzbudzonym.

Dla tych grup chemicznych linie analityczne oznaczanego pierwiastka są podwójne tzn. składają się z dwóch blisko siebie leżących linii.

Tabela. Barwa i położenie analitycznych linii emisyjnych wybranych pierwiastków przy wzbudzeniu w płomieniu.

Na	K	Li	Ca
589 nm	766 nm	610 nm	423 nm
590 nm	770 nm	671 nm	622 nm
żółtopomarańczowa	czerwona	czerwona	pomarańczowa

W fotometrii płomieniowej oprócz linii obserwuje się niekiedy pasma emisyjne pochodzące od bardzo trwałych cząsteczek i jonów, które nie uległy dysocjacji np. /pasma /CaOH/⁺ przy $\lambda = 554$ nm. Pasma te mogą przeszkadzać w oznaczeniach metodą fotometrii płomieniowej.

Podstawą analizy jakościowej w tej metodzie emisyjnej są długości fali linii widmowych oraz obraz widma. Zmiany natężenia ściśle określonej linii widmowej oznaczanego pierwiastka są podstawą analizy jakościowej.

Linie rezonansowe są stosowane do identyfikacji i oznaczeń ilościowych pierwiastków. Do oznaczeń analitycznych wykorzystuje się zwykle tylko linie rezonansową, która zapewnia dobrą czułość metody. Dolna granica wykrywalności dla metody fotometrii płomieniowej wynosi 10^{-3} mg/l dla sodu i potasu, 10^{-2} mg/l dla Li, Rb, Ca, Sr i Cs. Oznaczenia ilościowe przeprowadza się metodami porównawczymi, najczęściej przy pomocy krzywych kalibrowania lub metodą dodawania wzorca wewnętrznego albo metodą roztworów ograniczających.

Całkowita intensywność promieniowania o danej długości fali emitowanego jest proporcjonalna do stężenia atomów danego pierwiastka wydzielonych w płomieniu w procesie dysocjacji termicznej. Zależność między stężeniem oznaczanego składnika (c), a intensywnością emitowanego promieniowania (I_{em}) jest wykładnicza $I_{em} = a \cdot c^b$, gdzie a i b są stałymi empirycznymi zależnymi od warunków doświadczenia.

Gdy b jest bliskie jedności tzn. przy niskich stężeniach, zależność wykładnicza przekształca się w równanie liniowe $I_{em} = a \cdot c$, z którego wynika, iż zależność pomiędzy natężeniem emitowanym a stężeniem jest wprost proporcjonalna. Dla niskich stężeń składnika oznaczanego krzywa kalibrowania jest linią prostą i stężenie nieznanego składnika można z tej krzywej odczytać o ile mieści się w zakresie kalibracji i znane jest natężenie wiązki emitowanej.

Aparatura

W fotometrii płomieniowej źródłem wzbudzenia jest płomień gazowy (temperatura 1500-3000°C). Palnik w fotometrze płomieniowym jest najczęściej zasilany mieszaniną propanu i powietrza, wtedy wzbudzeniu ulegają atomy o niskich energiach przejść. Wyższe temperatury otrzymuje się stosując czysty tlen lub podtlenek azotu i acetylen. Do płomienia palnika wprowadza się badaną substancję najczęściej w postaci rozpylonego roztworu.

W obszarze płomienia następują następujące procesy; utworzenie aerozolu z roztworu (nebulizacja), usunięcie rozpuszczalnika, odparowanie próbki, atomizacja (dysocjacja termiczna związków chemicznych na atomy), wzbudzenie elektronów walencyjnych, emisja. Każdy z tych etapów zależy od parametrów doświadczalnych stosowanych w aparacie np.: lepkość rozpuszczalnika wpływa na tworzenie aerozolu, rodzaj rozpuszczalnika wpływa na proces odparowania, szybkość strumienia paliwa i czas przebywania atomów w płomieniu wpływają na proces nebulizacji, temperatura płomienia kontroluje procesy odparowania, atomizacji i stopnia jonizacji.

Podczas powrotu do podstawowego stanu energetycznego atomy emitują promieniowanie o ściśle określonej długości fali, której natężenie jest proporcjonalne do stężenia substancji emitującej. Płomieniowe spektrometry emisyjne mają układ optyczny podobny do spektrometrów UV/VIS, ale źródłem promieniowania jest sama próbka.

Promieniowanie jest kierowane przez monochromator (filtr) do detektora (fotopowielacz, fotodioda, fotoogniwo), gdzie zostaje zamienione na sygnał elektryczny proporcjonalny do intensywności promieniowania. Sygnał ten po wzmocnieniu jest zapisany na rejestrator lub odczytany na mierniku, bądź wprowadzony do komputera.

W fotometrach płomieniowych nowej generacji można oznaczać obok siebie jednocześnie kilka pierwiastków. Wtedy promieniowanie emitowane przez źródło światła jest kierowane na dwie lub cztery niezależne drogi optyczne np. soczewki i filtry interferencyjne. Filtry optyczne przepuszczają wąski wycinek widma rzędu kilkunastu nanometrów, zwany pasmem przepuszczalności filtru, obejmujący linię analityczną oznaczanego pierwiastka.

Zastosowanie

Fotometria płomieniowa jest szeroko stosowana do oznaczania metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Szybkie oznaczanie Na, K, Ca w próbkach biologicznych i klinicznych jest jednym z najważniejszych zastosowań np. oznaczanie wapnia w mleku, piwie i płynach ustrojowych. Rozpuszczalnikiem jest zwykle woda, ale można używać rozpuszczalników organicznych.

Zaletą fotometrii płomieniowej jest względna prostota aparatów i szybkość pomiarów, wadą natomiast jest zależność natężenia emitowanego promieniowania od zmian temperatury płomienia, spowodowanych nierównomiernym przepływem gazów lub chodzeniem przez rozpuszczalnik.

OZNACZNIENIE JONÓW SODOWYCH, POTASOWYCH I LITOWYCH METODĄ
FOTOMETRII PŁOMIENIOWEJ

Z roztworu roboczego o stężeniu 1000 ppm przygotowujemy przez rozcieńczenie roztwór o stężeniu 100 ppm. Następnie kolejne roztwory stężeniach od 1-20 ppm (wg tabeli) przygotowujemy z roztworu 100 ppm przez dalsze rozcieńczenie.

Dla każdego z przygotowanych roztworów zawierających określony pierwiastek wykonujemy przy odpowiednim filtrze pomiary natężenia promieniowania emitowanego.

Tabela 1. Natężenia promieniowania emitowanego przez próbki zawierające jony Li, Na, K o różnych stężeniach.

Stężenie c	Li	Na	K
1 ppm			
5 ppm			
7 ppm			
10 ppm			
15 ppm			
20 ppm			
x			

Z otrzymanych wyników wykreślamy krzywe wzorcowe (zależność; $I_{em} = a \cdot c$) i odczytujemy z nich zawartość danego pierwiastka w próbce o nieznanym stężeniu c_x .